

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08337680 A

(43) Date of publication of application: 24 . 12 . 96

(51) Int. Cl C08K 3/36
 C08F 2/44
 C08G 59/18
 C08J 5/00
 C08L 63/00
 C08L101/00
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21) Application number: 07142912

(22) Date of filing: 09 . 06 . 95

(71) Applicant: HITACHI LTD

(72) Inventor: HATTORI RIE
 NAGAI AKIRA
 EGUCHI KUNIYUKI
 SEGAWA MASANORI
 OGINO MASAHICO

(54) THERMOSETTING RESIN AND
SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce the occurrence of a thermal stress by dissolving a resin component in an organic solvent dispersion of an ultrafine particulate filler having a mean particle diameter not more than specified value, removing the solvent and then heating the solutes.

CONSTITUTION: At most 90 pts.wt. ultrafine particulate filler having a coefficient of thermal expansion of at most 20ppm/K and a mean particle diameter of at most 50nm and comprising, e.g. crystalline silica, fused silica, aluminum oxide, titanium oxide or zirconium

oxide is dispersed in an organic solvent, such as dimethylacetamide, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, toluene, methanol, ethanol or propanol, 100 pts.wt. in total of a thermosetting resin comprising, e.g. a biphenyl epoxy resin or a cresol novolak epoxy resin and a curing agent comprising, e.g. a phenolic novolak or a cresol novolak are dissolved in the dispersion, and the solvent is then removed by vacuum drying to give a resin composition. A semiconductor is sealed with this composition, and the composition is then cured by heating to give a semiconductor device with low thermal stress.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-337680

(43)公開日 平成8年(1996)12月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/36	KAH		C 08 K 3/36	KAH
C 08 F 2/44	MCQ		C 08 F 2/44	MCQ
C 08 G 59/18	NKK		C 08 G 59/18	NKK
C 08 J 5/00	CFC		C 08 J 5/00	CFC
C 08 L 63/00	NKX		C 08 L 63/00	NKX

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-142912	(71)出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日 平成7年(1995)6月9日	(72)発明者 服部 理恵 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
	(72)発明者 永井 晃 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
	(72)発明者 江口 州志 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
	(74)代理人 弁理士 小川 勝男 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂およびその樹脂を用いた半導体装置

(57)【要約】

【目的】熱応力発生の小さい熱硬化性樹脂組成物と、樹脂組成物で封止した信頼性に優れた半導体装置を提供する。

【構成】有機溶媒に分散させた低熱膨張性超微粒子を溶液中で熱硬化性樹脂と混合し、溶媒を除去した後加熱処理により得られる低熱膨張性微粒子が充填されている熱硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】超微粒子含有熱硬化性樹脂において、その充填方法として超微粒子充填剤を有機溶媒中に分散させた後この分散液に樹脂成分を溶解混合させることを特徴とする熱硬化性樹脂。

【請求項2】平均粒径50nm以下かつ熱膨張率20ppm/K以下の充填剤を含有する請求項1に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項3】平均粒径50nm以下の超微粒子シリカが樹脂全量に対して30重量部以上充填されている請求項1に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項4】熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、硬化剤樹脂、硬化促進剤を主成分とする樹脂である請求項1に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項5】平均粒径50nm以下の超微粒子シリカが樹脂全量に対して50重量部以上含有されている請求項1に記載の樹脂組成物で、室温での貯蔵弾性率が700kgf/mm²以下、かつ熱膨張率が50ppm/K以下である熱硬化性樹脂。

【請求項6】請求項1に記載の熱硬化性樹脂により封止されている半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低熱膨張性かつ低弾性の熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いて封止した樹脂封止型半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年半導体素子の集積度が年々向上し、それに伴ってチップサイズの大型化、配線の微細化、多層化などが進んでいる。一方、実装の高密度化のためにはパッケージサイズの小型化、薄型化が必須であり、それに伴いパッケージ封止樹脂層の薄型化も進んでいる。現在多くの半導体装置はエポキシ樹脂組成物で封止されているが、この封止樹脂が薄くなると、構成材料の熱膨張率差から生じる熱応力によって、封止樹脂やパッシベーション膜にクラックが発生し、信頼性低下の原因となる。このような熱応力を低減するために、封止樹脂に無機質充填剤を配合して樹脂の熱膨張率を小さくすることが一般的となっている。このような無機質充填剤は、通常、溶融シリカの粉碎品または石英粉を融点以上に加熱融解して得た球形石英粉をミキシングロールなどでエポキシ樹脂と共に溶融混練することで添加されるが、この方法では充填剤配合量を増やすと樹脂組成物の流動性が低下するため封止作業が困難となる。特開昭63-128020号公報に記載のように特定の粒径および粒度分布を有する球状の溶融石英粉を用いて充填剤の配合量を増やす方法も提案されているが、このような無機質充填剤は、弾性率が極めて高く(溶融シリカ: 7400kgf/mm²)樹脂組成物に高充填すると、得られる樹脂硬化物の弾性率が高くなる。一般には充填剤70~80重量部で15

00~2500kgf/mm²に達する。そのため、発生する熱応力に関しては低熱膨張化の効果を十分發揮することはできない。

【0003】一方、発生する熱応力の低減方法としては樹脂組成物の低弾性率化も効果的である。この樹脂硬化物の低弾性率化の手法は、シリコーン化合物などによる可とう化剤の導入が検討されている。しかし、封止材料は、高弾性率の充填剤の分率が極めて高いため、マトリックス樹脂の低弾性率化を図っても、封止材料としての低弾性率化の効果はあまり顕著ではなく半導体装置は飛躍的な熱応力の低減を図ることはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱応力発生がより小さい熱硬化性樹脂組成物を得ること並びに、樹脂組成物を用いた信頼性に優れた半導体装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために種々検討した結果、低熱膨張性充填剤として平均粒径が50nm以下の超微粒子を用いることが樹脂組成物の低熱応力化に有効であることが分かった。すなわち、目的とする熱硬化性樹脂を与えるモノマー、および必要に応じて硬化促進剤などに平均粒径50nm以下の低熱膨張性超微粒子を充填する。これら充填剤の平均粒径が50nmより大きい場合、得られた樹脂硬化物の熱膨張率低減に対する効果は超微粒子を用いたときよりも小さく弾性率の上昇も大きくなるために低応力化に十分な効果が期待できない。

【0006】さらに、超微粒子充填による低応力化効果は樹脂成分中での粒子の分散性に大きく支配されるがこれら微粒子は凝集による二次粒子を形成しやすく樹脂硬化物の低応力化効果が妨げられる。これを避けるために充填剤微粒子はあらかじめ有機溶媒に分散したコロイド溶液となっていることが必要である。あらかじめ超微粒子を溶液に分散させて樹脂成分と混合することで、微粒子が凝集せず樹脂中での均一な充填が可能である。また微粒子はその比表面積が大きく、乾燥状態では充填時の樹脂粘度が高くなり作業性の面で問題があるが、この点からも超微粒子充填剤を溶剤に分散させて用いることで任意の充填量を選ぶことができ高充填化が可能となる。

【0007】本発明に用いられる熱硬化性樹脂の例はエポキシ樹脂、フェノール樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド、シアネット樹脂、イソシアネット樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ユリア樹脂などがあげられエポキシ樹脂の例は、現在半導体封止用成形材料として一般に用いられているビフェニル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などであり、硬化剤としてフェノールノボラックやクレゾールノボラックなどの水酸基

を有するノボラック樹脂、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンなどの酸無水物およびアミン化合物を用い、さらに必要に応じて硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、イミダゾールなどを配合する。

【0008】超微粒子充填剤は、充填剤単独での熱膨張率が20 ppm/K以下でかつ平均粒径が50 nm以下の微粒子が用いられ、材質は結晶シリカ、溶融シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの無機物、さらにこれらの末端に水酸基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基などの官能基を有するもの。また低熱膨張性ポリイミドのようなポリマ材料を用いても良い。これらの充填剤を分散させる有機溶媒は、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、トルエン、メタノール、エタノール、プロパノールなどが用いられる。

【0009】本発明の熱硬化性樹脂組成物は超微粒子充填剤と樹脂成分を溶液中で混合するために充填剤が均一に分散し、充填剤過量によって内部応力が局部的に不均一になることを防止できる。また、この方法によると、構成材料の混合が溶液中で行われるために、粘度が上昇

することなく充填剤の配合量を増やすことができ、充填*

* 剤を樹脂分の90重量部以上配合することが可能である。さらにこの方法によると、得られる樹脂硬化物の熱膨張率が低くまた弾性率の上昇が小さいために、半導体装置における熱応力に対する大幅な低減効果が達成できる。

【0010】

【作用】本発明により得られた超微粒子含有熱硬化性樹脂組成物が低弾性かつ低熱膨張性を示す詳細な発現機構は、現時点では明らかにされていない。推定理由の一つは、低熱膨張化のための充填剤が超微粒子であり樹脂成分中で均一に分散するため硬化物のバルクの弾性率は島構造の充填剤部分の影響が少なく、マトリックス樹脂の特性が顕著に現れたためと考えられる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。また表1に実施例1～3、比較例1～2で用いた樹脂組成物の組成および得られた硬化物の室温での弾性率、ガラス転移温度、熱膨張率を示した。

【0012】

【表1】

項目	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
樹脂組成(g)									
エポキシ樹脂	13	13	13	56	13	—	13	13	—
硬化剤	7	7	7	34	7	—	7	7	—
硬化促進剤	0.2	0.2	0.2	1	0.2	—	0.2	0.2	—
マレイミド樹脂	—	—	—	—	—	50	—	—	50
低熱膨張性粒子(シリカ重量:g)									
オルガノシリカゾル(20nm)	14	—	—	—	—	—	—	—	—
アエロジル200(13nm)	—	14	—	45	—	—	—	—	—
アエロジルR974(13nm)	—	—	14	—	—	25	—	—	—
溶融シリカ(680nm)	—	—	—	—	14	—	—	—	—
溶融シリカ(24μm)	—	—	—	—	—	—	—	280	—
物性									
貯蔵弹性率(kgf/mm ²)	468	350	345	375	398	410	263	408	390
ガラス転移温度(℃)	134	149	151	135	149	197	148	148	198
熱膨張率(ppm/K)	39	31	30	41	43	41	59	46	62

【0013】(実施例1) 300 mlのビーカー中で、オルガノシリカゾルジメチルアセトアミド分散溶液6.8.3 g(日産化学社製)にビフェニル型エポキシ樹脂YX4000(油化シェル社製)13 g、フェノールノボラック樹脂7 g(明和化成社製)およびトリフェニルfosfphin 0.2 gを50 gのジメチルアセトアミドに溶解しこれに、アエロジル200(日本アエロジル社製)14 gをジメチルアセトアミド100 gに分散させた分散液を加え室温で2時間攪拌した。完全に樹脂を溶解した後溶媒を真空乾燥により除去し乳白色の樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末を130℃の熱板上で溶融、続いて1×10⁷N/m²の加圧下、200℃で2時間加熱硬化し、SiO₂含有量70 p重量部の白色不透明な樹脂板を得た。得られた樹脂硬化物の破断面を走査型電子顕微鏡写真で観察したところ、粒径約30 nmのSiO₂粒子が均一に分散していた。

【0014】(実施例2) 300 mlのビーカー中で、ビ

フェニル型エポキシ樹脂YX4000(油化シェル社製)13 g、フェノールノボラック樹脂7 g(明和化成社製)およびトリフェニルfosfphin 0.2 gを50 gのジメチルアセトアミドに溶解しこれに、アエロジル200(日本アエロジル社製)14 gをジメチルアセトアミド100 gに分散させた分散液を加え室温で2時間攪拌した。完全に樹脂を溶解した後溶媒を真空乾燥により除去し乳白色の樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末を130℃の熱板上で溶融、続いて1×10⁷N/m²の加圧下、200℃で2時間加熱硬化し、SiO₂含有量70 p重量部の淡黄色透明な樹脂板を得た。得られた樹脂硬化物の破断面を走査型電子顕微鏡写真で観察したところ、粒径約15 nmのSiO₂粒子が均一に分散していった。

た。

【0015】(実施例3) 300mlのビーカ中で、ビフェニル型エポキシ樹脂YX4000(油化シェル社製)13g, フェノールノボラック樹脂7g(明和化成社製)およびトリフェニルfosfin 0.2gを50gのジメチルアセトアミドに溶解しこれに、充填剤としてメチル基を有するアエロジルR974(日本アエロジル社製、粒径約13μm)14gをジメチルアセトアミド100gに分散させた分散液を加え室温で2時間攪拌した。完全に樹脂を溶解した後、溶媒を真空乾燥により除去し乳白色の樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末を130℃の熱板上で溶融、続いて $1 \times 10^6 N/m^2$ の加圧下、200℃で2時間加熱硬化し、SiO₂含有量70p重量部の淡黄色透明な樹脂板を得た。得られた樹脂硬化物の破断面を走査型電子顕微鏡写真で観察したところ、実施例2同様粒径約15nmのSiO₂粒子が均一に分散していた。

【0016】(実施例4) 300mlのビーカ中で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂56g, フェノールノボラック樹脂34gおよびトリフェニルfosfin 1gの混合物に、30gのN-メチルピロリドン中に分散させたアエロジル200を樹脂成分の50重量部加えた。溶媒を除去した後、脱泡し乾燥機中で加熱硬化した。

【0017】(実施例5) 充填剤として溶融シリカ(粒径約680nm)を用い、実施例2と同様の方法でSiO₂含有量70重量部の白色不透明な樹脂板を得た。

【0018】(実施例6) 300mlのビーカ中で20gの2,2-ビス[4-(マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを50gのアセトンに溶解し、これに充填剤としてメチル基を有するアエロジルR974を10g加え室温で2時間攪拌した。均一な溶液となった後に溶媒を完全に除去し、得られた樹脂粉末を $3 \times 10^6 N/m^2$ の加圧下200℃で1時間さらに220℃で1時間加熱硬化し、SiO₂含有量50重量部の樹脂硬化物を得た。

*

* 【0019】(比較例1) 実施例1と同様のビフェニル型エポキシ樹脂13g, フェノールノボラック樹脂7gおよびトリフェニルfosfin 0.2gを100℃で15分間溶融混合後粉碎し実施例1と同様の方法で加熱硬化し透明な樹脂板を得た。

【0020】(比較例2) 実施例1と同様のビフェニル型エポキシ樹脂260g, フェノールノボラック樹脂140g, トリフェニルfosfin 4gに溶融シリカ(平均粒径24μm)を樹脂成分の70重量部加え100℃で15分間ミキシングロールで混練した後粉碎し、実施例1と同様の方法で加熱硬化し白色不透明な樹脂板を得た。

【0021】(比較例3) 2,2-ビス[4-(マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンの粉末を $3 \times 10^6 N/m^2$ の加圧下200℃で1時間さらに220℃で1時間加熱硬化し樹脂硬化物を得た。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂中に充填される低熱膨張性充填剤が超微粒子でありマトリックス樹脂と低熱膨張性成分が非常に微細な海島構造をとるために得られる樹脂組成物はマトリックス樹脂の弾性率を維持しながら充填剤の低熱膨張性効果を示すと考えられる。また充填剤微粒子を有機溶剤に分散させた後に樹脂成分と混合することで充填剤過剰による内部応力の不均一を防止できる。この方法によると構成材料の混合が沈殿物の生じない均一な溶液中で行われるために、充填剤配合時の粘度上昇を防止できる。したがって無機質充填剤を樹脂分の90重量部以上配合することが可能である。さらに得られた樹脂組成物の熱膨張率は通常の溶融シリカを用いた場合に比べて小さく、弾性率の上昇も抑えられるために、本発明によって得られる樹脂組成物を封止材料に用いることで、熱応力を大幅に低減した半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 08 L 101/00
H 01 L 23/29
23/31

識別記号 庁内整理番号

F I
C 08 L 101/00
H 01 L 23/30

技術表示箇所

R

(72) 発明者 濑川 正則
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

※ (72) 発明者 荻野 雅彦
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内